水中微量有机物在 O_3-BAC 工艺中的去除特性研究

李 璇*，吕锡武
（东南大学能源与环境学院，南京 210096）

摘 要：本文以黄浦江原水为研究对象，以 UV_{254}、TOC、相对分子质量分布、可同化有机碳（AOC）、色-质联机检测为评价指标，对臭氧-生物活性炭（O_3-BAC）技术的效能、机理进行中试研究。结果表明，该工艺对 UV_{254} 的去除率为 35%，AOC 为 63%，色谱峰面积减少76.3%，且对各相对分子质量区间的有机物的去除有互补性。模拟加氯消毒后，该工艺出水 AOC 为 85μg/L。该工艺可有效去除黄浦江原水中的有机物，提高生物稳定性，保障饮用水的安全性。

关键词：深度处理；臭氧；生物活性炭；生物稳定性

Pilot Study on Removal Effect of Organics by Ozone-Biological Activated Carbon Process

Li Xuan*, Lü Xiwu
(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract: In this paper, a pilot study had been done on the mechanism and performance to remove pollutants using ozone-biological activated carbon (O_3-BAC) process. The results showed that removal rates were 35% for UV_{254}, 63% for AOC (assimilable organic carbon), and 76% for total spectrum area. Moreover, the process had a broad-spectrum effect in removing organic matter of various molecular weight distributions. After chlorination, concentrations of AOC in effluent from O_3-BAC process were 85μg/L. The O_3-BAC process can effectively remove organic pollutants, enhance biological stability, in order to ensure drinking water safety.

Key words: advanced treatment; ozone; biological activated carbon; biological stability

饮用水水质与人们的生活质量和人体健康的密切关系，使得饮用水中有机物特性和生物稳定性及安全问题成为近年来给水界关注和研究的热点。虽然常规处理方法能有效去除水中的悬浮固体、胶体和病原微生物，但它处理有机物尤其是溶解性有机物时效果并不理想。

而有机物的存在，一方面会在加氯过程中与氯反应，生成具有“三致”效应的消毒副产物（DBPs），如三氯甲烷（THMs）、卤乙酸（HAAs）等；另一方面，有机物为管道中的异养微生物提供基质，易导致微生物繁殖，降低水的生物稳定性。即将于 2007 年 7 月 1 日正式实施的生活饮用水卫生标准（GB 5749--2006）的毒理学指标中，有机化合物由 5 项增至 53 项。此举体现了控制出水中有机污染物的重要意义，也表明当前迫切需要运用新的组合工艺进行深度处理，提高饮用水水质，以适应新标准的要求。

臭氧生物活性炭工艺（O_3-BAC）将臭氧化学氧化，活性炭物理、化学吸附，生物降解，臭氧消毒技术合为一体，是当今各国饮用水深度处理的主流工艺。随着研究的深入和分析监测技术的进步，该工艺各单元对有机污染物的去除效率、机理及其在生物化学方面的稳定性正引起研究人员的广泛关注。

本文以黄浦江原水为研究对象，在上海杨树浦水厂，以 UV_{254}、TOC、三卤甲烷生成势、可同化有机碳（AOC）、色-质联机检测为评价指标，综合考察 O_3-BAC 深度处理工艺的去除效果并进行讨论。

1 试验装置及流程

1.1 试验装置

LF-20 型臭氧发生器；臭氧接触柱：不锈钢制，直径 0.2 m，高 2.7 m；生物活性炭柱：有机玻璃制，直径 0.15 m，高 2.85 m，炭层厚度 1.5 m，活性炭采用 ZJ-15 型颗粒活性炭；臭氧停留柱；尾气吸附柱。

1.2 工艺流程

水厂常规工艺出水进入臭氧接触室，出水在臭氧停留柱停留 1 min 后以下向流的方式进入生物活性炭柱。臭氧尾气进入臭氧尾气吸附柱进行处理，试验工艺流程如图 1 所示。

根据 GB3838—2002 地表水环境质量标准，黄浦江上游水质基本属于Ⅳ类。

试验进水来自黄浦江水源水厂的砂滤出水，COD_{Mn} 为 3.95～4.90 mg/L，氨氮为 0.06～1.40 mg/L，浊度为 0.5～4.0 NTU。全年变化较大。

* 李璇（1982～ ），女，硕士研究生，现主要从事饮用水处理研究。E-mail: xuanzis@gmail.com。

根据前阶段的试验结果确定了最佳工况下的工艺参数：臭氧投加量 3 mg/L，接触时间 10 min，活性炭柱空床接触时间 15 min，反冲洗周期 4 天，水反冲，持续时间 3 min，试验装置连续运行。具体试验测定方法见文献[1,2]。

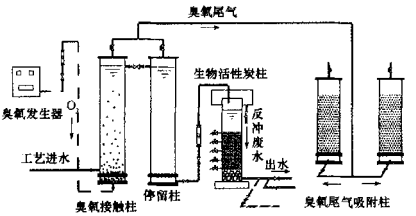

图 1　试验工艺流程图

2　结果与讨论

2.1　对 UV_{254} 的去除效果及讨论

UV_{254} 即 254 nm 下水样的紫外吸光度。因为芳香族化合物或具有共轭双键的化合物在紫外区有吸收峰，所以该指标对于测量水中天然有机物如腐殖质等有重要意义。这类物质含有一部分芳香环，又是天然水体中的主要有机物，它们通常能与活性氯反应生成三卤甲烷等致癌物质。所以这类物质必须着重予以去除，才能保障饮用水的安全性。

定期测量各工艺单元的进出水 UV_{254} 数值，各工艺单元对有机物的平均去除率见图 2。

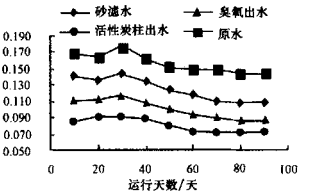

图 2　各工艺单元 UV_{254} 去除效果

分析图 2 可知，常规工艺对 UV_{254} 有较好的去除效果，进水 UV_{254} 值为 0.157 cm^{-1}，出水为 0.125 cm^{-1}，平均去除率达 20%。该现象说明 UV_{254} 的组成部分中有相当一部分是大分子物质。在深度处理过程中，臭氧和活性炭单元对 UV_{254} 都有一定去除能力。臭氧单元的平均去除率为 20%，活性炭单元平均去除率为 19%，工艺出水 UV_{254} 的值降至 0.081 cm^{-1}。首先，臭氧氧化能有效地降低水中的 UV_{254} 值。臭氧的强氧化作用，可以使不饱和双键断开，苯环开环，从而使有机物的芳香性降低或消失，降低 UV_{254} 值。而在炭柱中，UV_{254} 的去除是活性炭吸附和生物降解两者共同作用的结果。一方面，活性炭易于吸附苯类化合物和小相对分子质量腐殖质，对相对分子质量在 500～1 000 的腐殖质可吸附面积达其总面积的 25%。另一方面，活性炭表面的生物膜可以降解相对分子质量为 500 以下的有机物，胞外酶还可以降解较相对分子质量的有机物。

2.2　各工艺单元去除不同相对分子质量区间有机物的特点(见表 1)

表 1　各单元工艺对不同分子量区间有机物的去除率

相对分子质量	原水 DOC	砂滤水 DOC		臭氧水 DOC		活性炭柱 DOC		工艺总
区间	绝对值	绝对值	去除率/%	绝对值	去除率/%	绝对值	去除率/%	去除率/%
<0.5 k	1.1	1.2	−9.09	1.6	−33.33	1	37.50	9.09
0.5 k～1 k	0.9	1	−11.11	1.1	−10.00	0.9	18.18	0.00
1 k～3 k	1.8	1.4	22.22	1.5	−7.14	1.1	26.67	38.89
3 k～10 k	1.2	0.7	41.67	0.3	57.14	0.1	66.67	91.67
10 k～100 k	1.3	0.5	61.54	0.2	60.00	0.6	−200.00	53.85
>100 k	0.5	0.2	60.00	0.1	50.00	0.1	0.00	80.00

由表 1 中数据可知，常规工艺对大分子有机物的去除效果明显高于对小分子有机物的去除效果。而原水中小分子有机物占多数，从而导致常规工艺对溶解性有机物的去除效果较差。不难发现，常规工艺还会使水中相对分子质量小于 1 000 的有机物增加。这与腐殖质的吸附特性有关。腐殖质主要包括腐殖酸及富里酸两部分，是天然水体中有机物的主要组成部分，约占水中溶解性有机碳的 40%～60%。它易于通过其类似海绵的结构，吸附水中的无机和有机小分子物质。向水中投加混凝剂之后，由于金属离子与腐殖质所形成的水溶性络合物更加稳定[3]，使腐殖质原来吸附的小分子有机物被释放出来，从而导致了常规出水中小分子有机物的增加。

臭氧单元对有机物的氧化并不完全，主要是将水中复杂的大分子有机物断链、开环，氧化成小分子有机物，分子结构改变，含氧有机物增多。所以臭氧能减少水中有机物的平均相对分子质量，从而提高后续单元的去除率。

活性炭柱对小于 10 k 的有机物去除效果较好，但 10 k～100 k 的有机物增长较多。炭柱内，主要存在活性炭吸附和微生物降解两种作用。微孔吸附对小相对分子质量有机物的去除效果较好而对大相对分子质量有机物的作用微弱[1]。同时，活性炭上的微生物只能让小分子有机物透过细胞膜进入细胞参与代谢，造成大分子物质难被利用随水流出。而且，微生物的溶解性分泌物(SMP)主要为多糖、蛋白质、核酸和一些细胞碎片等大分子有机物。以上三点造成炭柱出水中大分子有机物增多。

上述分析表明，各工艺单元对溶解性有机物的去除具有明显的互补性，它们的组合能够更有效地去除各个相对分

子质量区间的有机物。

2.3 气相色谱/质谱联机检测结果及分析

为了更全面地分析 O_3-BAC 工艺对水中微量有机物的去除情况，对黄浦江上游原水、滤后水、臭氧出水、生物活性炭出水和炭柱出水加氯消毒水 5 份水样进行了 GC/MS 联机分析，见表 2。

表 2 各水样气相色谱/质谱联机检测有机物出峰数和峰面积

水样	出峰数/个	出峰总面积	下降率/%
上游原水	77	88 727 003	—
滤后水	37	64 622 375	27.2
臭氧出水	49	34 013 904	47.4
BAC 出水	31	15 335 269	54.9
加氯消毒后水	31	53 567 220	−249

检测结果分析如下：

①常规工艺出水。黄浦江上游原水经常规工艺后有机物比原水减少了 40 种。出水中的有机物大多是原水中含有的；新增的 14 种有机物，主要是苯胺、酰胺、酯类和烃类。

②O_3-BAC 出水。滤后水经“O_3-BAC”处理后有机物种类减少了 6 种，色谱峰总面积减少了 76.3%，共有 23 种滤后水中有机物未被检出，另有 17 种有机物是新产生的，其中部分是经臭氧处理后产生的，经生物活性炭滤池后只是浓度有所下降。还有相当一部分是经生物活性炭滤池后产生的，这说明活性炭不仅通过物理吸附去除有机物，而且参与了化学转化，活性炭表面的官能团可以与被吸附的有机物之间产生电子交换或电子共享的化学变化，这种化学吸附过程可以形成新的化合物[4]。

③加氯消毒出水。BAC 出水经氯化消毒后被检出有机物数量仍为 31 种，有 18 种有机物未被检出，但同时也有 18 种新化合物产生。新产生的有机物主要是氯消毒副产物，其中有 6 种为 USEPA 规定的优先控制污染物。氯化消毒出水的色谱峰总面积却增加了 2.49 倍，表明氯与水中有机物反应，使得在 GC/MS 联机检测可检出范围内的有机物总含量大大提高了。

由 GC/MS 联机检测结果可知，该工艺能有效减少出水中的有机物种类和浓度，改善出水水质。但氯化消毒会大幅提高水中有机物浓度，在以后的研究中需进一步探索安全消毒方式。

2.4 出水生物稳定性分析

饮用水的生物稳定性是指饮用水中有机营养基质能支持异养细菌生长的潜力，即细菌生长的最大可能性。所以目前国际上大都采用测定 AOC 即生物可同化性有机碳来判定水的生物稳定性。本试验以荧光假单胞菌 P17 和一种螺旋菌 NOX 为测试菌，以乙酸钠作为标准基质，采用同时接种。文献[5]认为：在没有加氯的情况下，AOC＜10 μg/L～20 μg/L 的饮用水为生物稳定的水；在加氯的情况下，AOC＜50 μg/L～100 μg/L 的饮用水为生物稳定的水。

黄浦江的原水受湖泊水质的影响，水中溶解性有机物主要以小相对分子质量有机物为主，这会导致原水的生物稳定性较差。试验表明，砂滤出水中的总 AOC 为 124 μg/L，主要构成成分是 AOCP 17，占 91%。经过臭氧工艺，AOC 总值变化不大，降为 113 μg/L。但 AOCNOX 的百分比迅速上升至 55%。这说明臭氧并不能大幅度降低水中 AOC 的值，相反有些试验结果显示[6]：在臭氧投加量较低的情况下，出水的 AOC 值会有不同程度的升高。臭氧是一种强氧化剂，容易与水中有机物的一C═C—双键反应。它与有机物反应的结果是使有机物相对分子质量变小，芳香性消失，极性增强，小分子、饱和的、含氧官能团多的有机物增多，易于被吸附，同时被酶攻击的机会增多、传质阻力减小，但生化性提高。所以，虽然臭氧能将一部分有机物氧化成 CO_2 和 H_2O，但总体去除率很低。

生物活性炭柱对 AOC 的去除率达到 60%，出水总 AOC 为 46 μg/L，具有很好的生物稳定性。这是由于臭氧的氧化作用使得有机物易于吸附，同时活性炭易于吸附相对分子质量为 1 000～3 000 的有机物，活性炭表面的生物膜又对小分子有机物有降解作用，三者相互补充，得到了很好的去除效果。

此外，为考察该工艺出水加氯消毒后生物稳定性的变化情况，还对滤后水、O_3-BAC 出水分别进行了模拟出厂水加氯消毒试验，加氯量为 3 mg/L(有效氯)，反应时间为 12 h，出水余氯在 1.5 mg/L 左右。测得消毒后两水样中 AOC 含量分别为 130 μg/L 和 85 μg/L，即常规工艺出水不能保证生物稳定性，但 O_3-BAC 可以得到生物稳定水。

3 结 论

在上海杨树浦水厂进行有关 O_3-BAC 工艺的最佳工况试验，得出如下结论：

①O_3-BAC 联用工艺对 UV_{254} 的去除率为 35%，AOC 的去除率为 63%，可有效去除黄浦江原水中的有机物，提高生物稳定性，保障饮用水的安全性。

②各工艺单元对各相对分子质量区间的溶解性有机物的去除具有明显的互补性，常规工艺加上 O_3-BAC 工艺，使得饮用水中各相对分子质量区间的有机物都得到有效去除。

③GC/MS 联机检测结果显示，通过该工艺有机物减少了 6 种，色谱峰面积减少 76.3%，改善了出水水质。但氯化消毒能大幅提高水中有机物浓度，有待进一步研究安全消毒方式。

④分别对常规工艺和 O_3-BAC 工艺出水进行模拟出厂水加氯消毒试验。发现 O_3-BAC 工艺出水消毒后仍是生物稳定的水，但常规工艺出水消毒后是不是生物稳定水。

参考文献

[1]王占生，刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京：中国建筑工业出版社，1999.

[2] 方华. 饮用水生物稳定性和净水工艺对有机物去除的研究[D]. 南京：东南大学能源与环境学院，2006.

[3] 张贵春. 微污染水源饮用水处理工艺及其水质研究[D]. 北京：清华大学图书馆，1994.

[4] 季民，杨洁，孙丽娜，等. 水中微量有机物的活性炭深度净化技术研究[J]. 中国公共卫生，2005，21(3)：291-292.

[5] Lechevallier M W，Nancy S Shaw，Louis A Kaplan，et al. Development of a Rapid Assimiable Organic Carbon Method for Water [J]. Appl. Environ. Microbiol，1993，59(5)：1526-1531.

[6] 张金松，董文艺，张红亮. 臭氧化-生物活性炭深度处理工艺安全性研究[J]. 城市给排水，2003，29(9)：1-4.